

ACID ANHYDRIDE GROUP-CONTAINING ORGANOPOLYSILOXANE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP5331291
Publication date: 1993-12-14
Inventor: KAMEI MASANAO; ASAI MITSUO
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- **international:** C08G77/38; C08L83/04; C08G73/10
- **european:** :
Application number: JP19920168384 19920603
Priority number(s): JP19920168384 19920603

[Report a data error here](#)

Abstract of JP5331291

PURPOSE:To obtain, with no by-product formation, an acid anhydride-containing organopolysiloxane useful as a modifier for polyimide resins by addition reaction of an unsaturated group-contg. succinic anhydride to an intramolecular Si-H group-bearing organohydrogenpolysiloxane. **CONSTITUTION:**An organohydrogenpolysiloxane having in the molecule at least one Si-H group (e.g. pentamethyldisiloxane) is made to react with a compound of formula I (R<4> is 1-20C divalent hydrocarbon) having both acid anhydride group and alkenyl group in the presence of a platinocatalyst such as isopropyl alcohol containing 2wt.% of chloroplatinic acid at 80 deg.C for 2hr, and the resulting reaction products is separated and purified, thus obtaining the objective acid anhydride group-containing organopolysiloxane of formula II [R<1> is 1-18C (substituted) monovalent hydrocarbon; R<2> is the same as R<1> or monovalent organic group of formula III (R<3> is 3-12C divalent hydrocarbon), at least one R<2> being of formula III; a and b are each 0-1000] useful as a modifier for polyimide resins.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-331291

(43) 公開日 平成5年(1993)12月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/38	N U F	8319-4 J		
C 0 8 L 83/04	L R Y	8319-4 J		
// C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平4-168384

(22) 出願日 平成4年(1992)6月3日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 亀井 正直

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 浅井 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

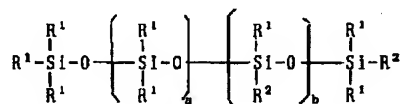
(54) 【発明の名称】 酸無水物基含有オルガノポリシロキサンおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はポリイミド樹脂などの改質剤として有用とされる、文献未載の新規な酸無水物基含有オルガノポリシロキサンおよびその製造方法の提供を目的とするものである。

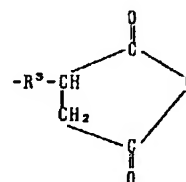
【構成】 本発明の酸無水物基含有オルガノポリシロキサンは、組成式

【化37】



【ここにR¹は1価炭化水素基、R²はR¹と同一の1価炭化水素基または式

【化38】



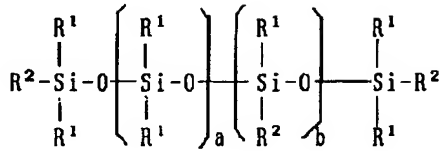
(R³は2価炭化水素基)で示される1価の有機基、a, bは0~1,000の数]で示されるものであり、この製造方法はオルガノハイドロジエンポリシロキサンと分子中に酸無水物基とアルケニル基を含有する化合物とを付加反応させることを特徴とするものである。

1

【特許請求の範囲】

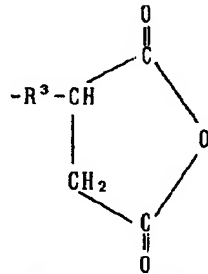
【請求項1】一般組成式

【化1】



【ここにR¹ は同一または異種の炭素数1～18の非置換または置換の1価炭化水素基、R² はR¹ と同一の1価炭化水素基または式

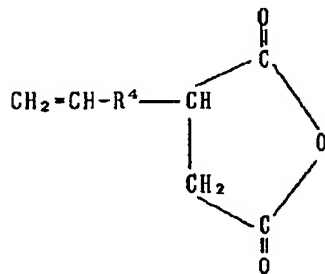
【化2】



【ここにR³ は炭素数3～12の直鎖状2価炭化水素基】で示される1価の有機基で、R³ の少なくとも1個はこの式で示される基、aおよびbは0～1,000の整数】で示される酸無水物基含有オルガノポリシロキサン。

【請求項2】分子内に少なくとも1個の≡Si-H基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンに一般式

【化3】



【ここにR⁴ は炭素数1～10の2価炭化水素】で示される化合物を付加反応させることを特徴とする酸無水物基含有オルガノポリシロキサンの製造方法

【請求項3】R⁴ 基が-(CH₂)₂、-CH=CH-C₂H₅、-基である請求項2に記載した酸無水物基含有オルガノポリシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は文献未載の新規な酸無水物基含有オルガノポリシロキサン、特にポリイミド樹

2

脂などの有機樹脂の改質剤として有用される酸無水物基含有オルガノポリシロキサンおよびその製造方法に関するものである。

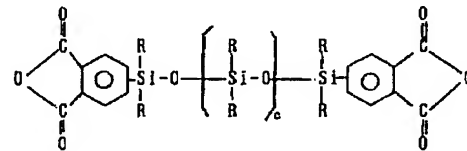
【0002】

【従来の技術】耐熱性、耐燃性、電気・機械的特性などを有する樹脂としてはポリイミド樹脂などが公知とされており、これは銅板積層板、多層プリント配線板材料などの複合材料として多用されており、このものはまたLSIの多層配線用バッシベーション膜、メモリー素子用α線遮断膜、磁気ヘッドなどの多層配線絶縁膜、液晶配線向膜などのワニスとして、またフレキシブルプリント配線板基板などのフィルムとしても利用されている。

【0003】しかし、このポリイミド樹脂はけい素や銅といった金属およびガラスなどの無機物との自己接着性に欠けており、またその溶解性が高沸点の極性溶剤にのみ限定され、かつワニス粘度が高く、さらには硬化物の融点が高く、成形性、加工性に欠けるという欠点があることから、より多くの用途に使用するための改質が望まれている。

【0004】そして、このポリイミド樹脂の改質剤としては、酸無水物基含有オルガノポリシロキサンが有用とされるということが見出されているが、この酸無水物基含有オルガノポリシロキサンについては下記の式

【化4】



30

【ここにRは1価の炭化水素基、Cは0または1以上の整数】で示されるものが公知されている（特開昭63-270690号、特開昭63-316790号、特開昭64-850220号 各公報参照）。

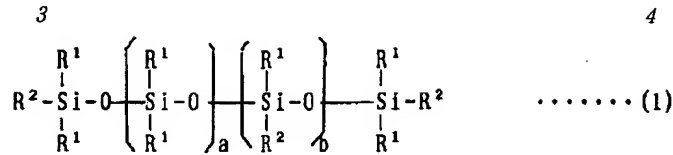
【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この公知の酸無水物基含有オルガノポリシロキサンはそのC値が0の場合にはその合成中に多くの副生成物（異性体など）が発生するためにその精製に時間が必要とされるという欠点があり、このものはまたその酸無水物基含有が分子鎖両末端に限定されているために2官能性シロキサンしか合成できないという不利がある。

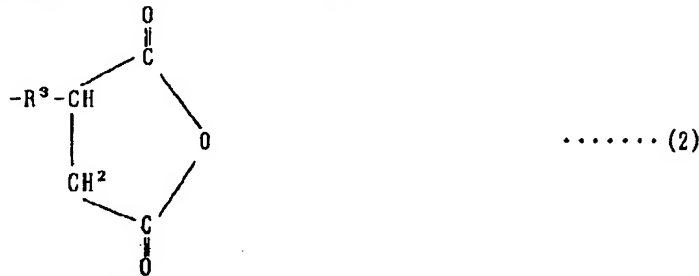
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような不利を解決した酸無水物基含有オルガノポリシロキサンおよびその製造方法に関するものであり、これは一般組成式(1)

【化5】



〔ここにR¹ は同一または異種の炭素数1～18の非置換または置換の1価炭化水素基、R² はR¹ と同一の1価* 炭化水素基または式(2) 〔化6〕



〔ここにR³ は炭素数3～12の直鎖状2価炭化水素基〕で示される1価の有機基で、R² の少なくとも1個はこの式で示される基、aおよびbは0～1,000の整数〕で示される酸無水物基含有オルガノポリシロキサンに関するものである。

【0007】すなわち、本発明者らは新規な酸無水物基含有オルガノポリシロキサンを開発すべく種々に検討した結果、前記した組成式(1)で示されるものは文献未載の新規なものであり、このものはポリイミド樹脂の低弾性率化剤として、またポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂の表面改質剤、耐熱性向上剤、さらにはエポキシ樹脂の可撓性は付与剤などとして有用なものになるということを見出すと共に、前記した公知の酸無水物基含有オルガノポリシロキサンが、酸無水物基含有を分子鎖両末端 30のみに有するものであるのに対し、これは酸無水物基含有が片末端でも両末端でもよく、さらにはこれが鎖中にあるということから重合停止剤、架橋剤などの用途が広がるという有利をもつものであることを確認し、この製造方法についての研究を進めて本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0008】

【作用】本発明は文献未載な酸無水物基含有オルガノポリシロキサンおよびその製造方法に関するものであり、この酸無水物基含有オルガノポリシロキサンは前記した 40組成式(1)で示されるものであり、この製造方法はオルガノハイドロジェンポリシロキサンとアルケニル基と酸

無水物基を有する化合物とを付加反応させるものであるが、このようにして作られた本発明の酸無水物基含有オルガノポリシロキサンはポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などの改質剤として有用される。

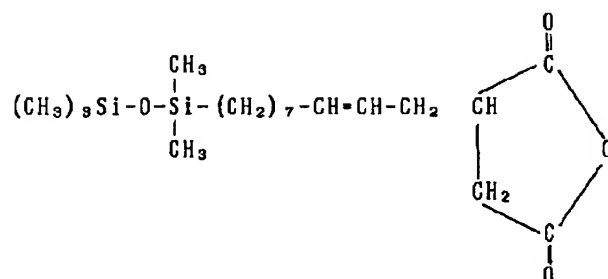
【0009】本発明の酸無水物基含有オルガノポリシロキサンは前記した組成式(1)で示されるものであるが、このR¹ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基などのアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフテル基などのアリール基、またはこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される同一または異種の非置換または置換の1価炭化水素基で、R² はR¹ と同一の1価炭化水素基または前記した式(2)で示される1価の有機基であるものである。

【0010】この酸無水物基含有オルガノポリシロキサンはその酸無水物基が分子鎖の片末端であるもの、両末端にあるもの、あるいは鎖中のあるもののいずれであってもよいので、重合停止剤、架橋剤など用途が広がるという有利性が与えられるが、これには下記のもの为例 40示される。

〔化7〕

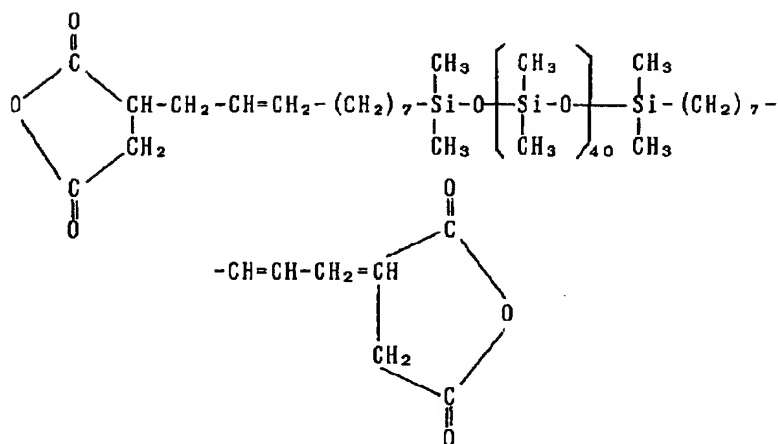
5

6

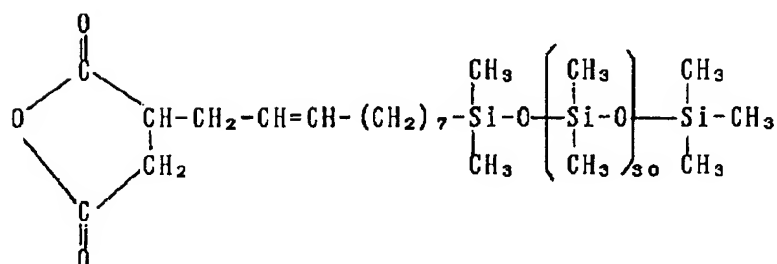


【化8】

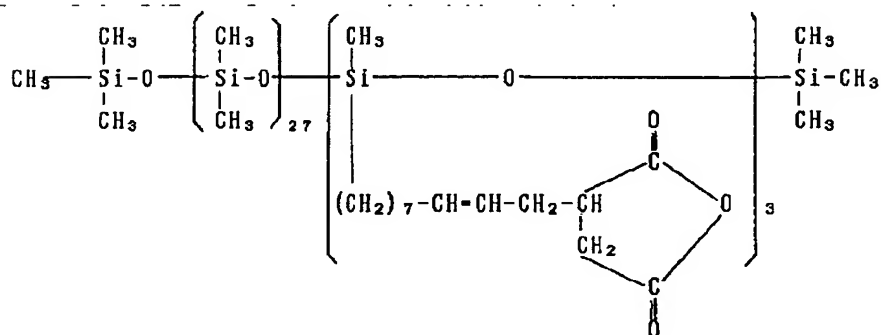
10



【化9】

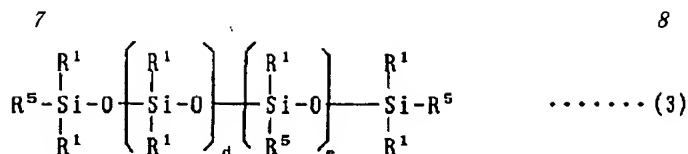


【化10】



【0011】本発明の酸無水物基含有オルガノポリシロキサンは一般式(3)

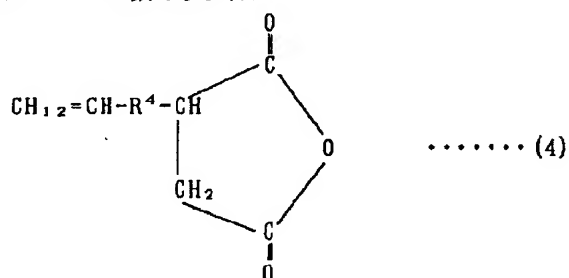
【化11】



で示され、 R^1 が前記した一般式(1)における R^1 と同一の1価炭化水素、 R^5 が水素原子または R^1 と同一の1価炭化水素で、その少なくとも1個が水素原子であり、 d が0~1,000の数、 e が0~100の数であるオル*

*ガノハイドロジェンポリシロキサンに、付加反応触媒の存在下で、一般式(4)

【化12】

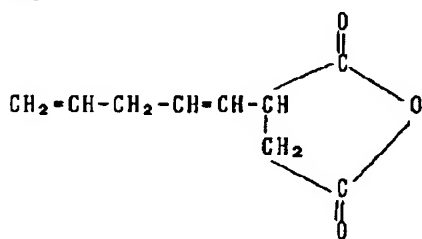


で示され、 R^4 がアルケニル基含有の1価炭化水素基である、酸無水物基含有の化合物を付加反応させることによって得ることができる。

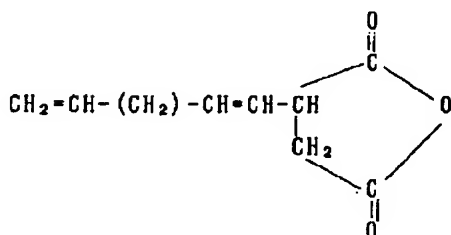
【0012】ここに使用する一般式(3)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上の $\equiv Si-H$ 基を有するものであれば直鎖状、環状のいずれでもよく、この a 、 b 値に応じた各種の公知のものとすればよい。

【0013】また、ここに使用される一般式(4)で示される化合物としてはこの式中の R^4 基の種類に応じて下記式のものが例示される。

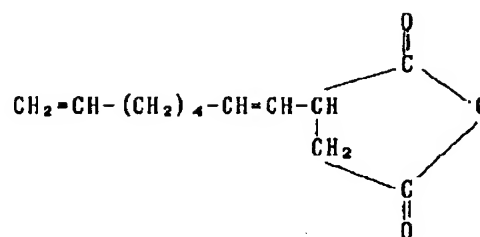
【化13】



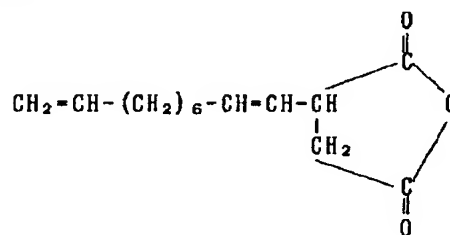
【化14】



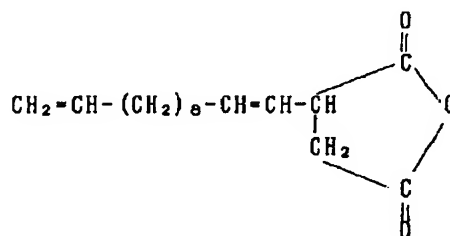
【化15】



【化16】



【化17】

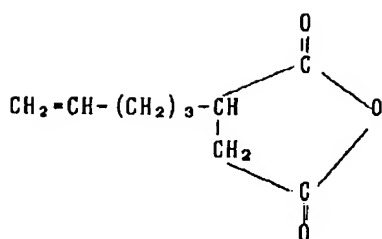


【化18】

(6)

特開平5-331291

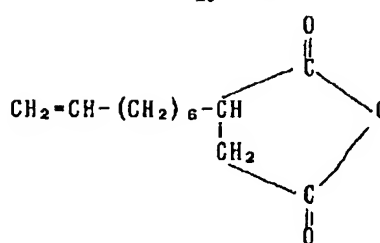
9



【化19】

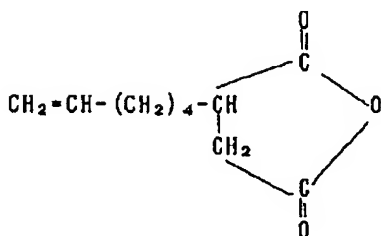
*

10



【化21】

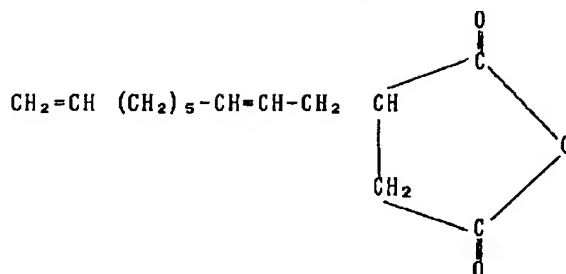
10



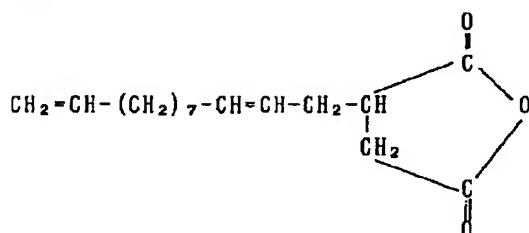
【化20】

*

【化22】



【化23】



【0014】なお、ここに使用される付加反応触媒は公知のものとすればよく、これには白金、塩化白金酸、塩化白金酸誘導体などが例示される。また、この反応は有機溶媒の存在下で行なうことがよく、したがってこれはトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類、アセトン、メチルエルケトンなどのケトン類、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどのエーテル類の存在下で行なうことがよい。

【0015】この反応はこれが付加反応であることからオルガノポリシロキサンのも≡Si-H基1モルに対して

酸無水物基含有の末端アルケニル基を有する化合物を1.0 ~ 1.5 モルの範囲、好ましくは、1.0 ~ 1.2 モルの範囲で反応させればよいが、この反応は 20 ~ 150℃、好ましくは 80 ~ 120℃の温度で反応させればよい。

【0016】このように上記した一般式(3)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと一般式(4)で示される化合物を付加反応させて得た組成式(1)で示される酸無水物基含有オルガノポリシロキサンは文献未載の新規なものであるが、このものはポリイミド樹脂などの改質剤として有用なものとされ、これを添加したポリイミド樹脂には低弾性率化剤になるという効果が付与され、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂は耐熱性が向上し、エポキシ樹脂は可撓性になるという有利性が与えられる。

【0017】つぎに本発明の実施例および応用例をあげる。

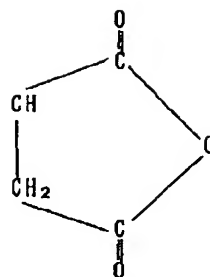
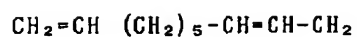
実施例 1

攪拌機およびコンデンサーを設けた50mlのフラスコに、式

【化24】

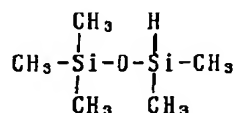
11

12

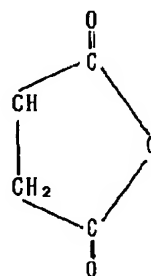
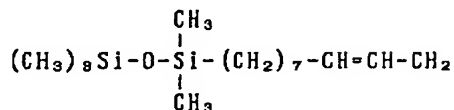


で示される化合物 11. 6gを仕込み、これに塩化白金酸 2 重量%のイソプロピルアルコール 0. 05gを加えたのち、オイルバスで内温が70℃になるように加熱し、攪拌下これに式

【化25】



で示されるペンタメチルジシロキサン 8. 15gを適下し、*



で示されるものであることが確認された。

【0019】(H-NMR(ppm) 分析値)

30

【化27】

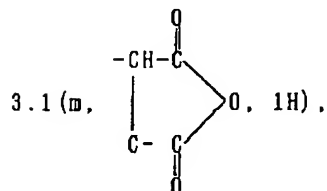
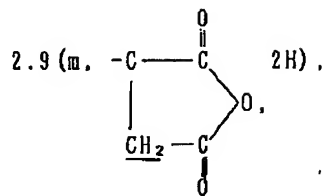
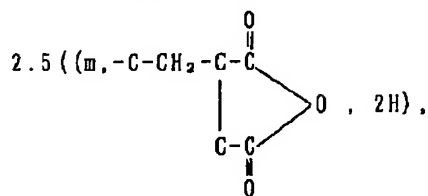
10*適下後80℃で2時間維持したのち、ガスクロマトグラフィーでチェックしたところ、原料のピークは消失していた。

【0018】ついで得られた反応液を蒸留したところ、沸点が 166~17℃ / 7. 7×10⁻² mmHgの化合物 15. 1g (収率76%) が得られたので、このものをH-NMRスペクトル分析および質量分析したところ、つぎの結果が得られたので、このものに式

【化26】

[H-NMR (ppm) 分析値]

0.1 (s, Si-CH₃, 15H), 0.7 (m, Si-CH₂-, 2H),
1.4 (m, -CH₂, 10H), 2.1 (m, -C-CH₂-, 2H)



5.5 (m, -CH=CH-, 2H)

(MS) 374

[IR (cm⁻¹)]

1,100 (Si-O), 1,260 (Si-C), 1,800 (C=O)

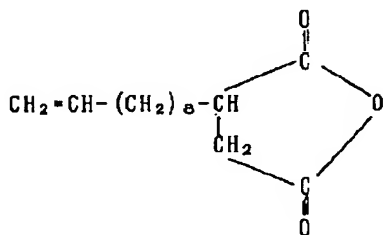
1,850 (C=O), 2,970 (C-H),

* [化29]

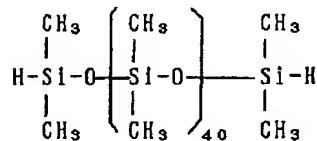
【0020】実施例2

攪拌機およびコンデンサーを設けた 500ml のフラスコ
に、式

【化28】



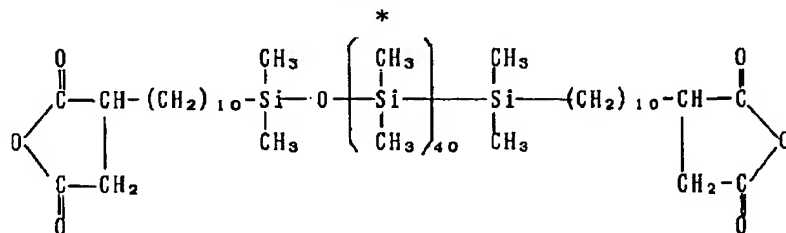
で示される化合物 25.5gを仕込み、これに塩化白金酸 2
重量%のイソプロピルアルコール溶液 0.05gを加えたの
ち、オイルバスで内温で70℃となるように加熱し、攪拌
下これに式



30 で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 155
g を適下し、適下後100℃で2時間攪拌したのち、IR
で≡Si-H基の吸収の消失していることを確認した。

【0021】ついで、得られた反応液を 200℃、3mmHg
で減圧ストリップしたところ、171g (収率98%) の生
成物が得られたので、このもののGPC (ポリスチレン
換算分子量) およびIRをしらべたところ、つぎの結果
が得られたので、このものは式

【化30】



で示されるものであることが確認された。

【0022】[GPC (ポリスチレン換算分子量)]

Mn 2,830

Mw 3,680

分散度 Mw/Mn=1.30

[IR (cm⁻¹)]

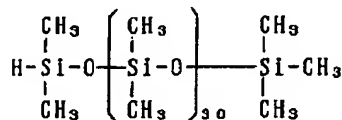
1,100 (Si-O), 1,260 (Si-C), 1,810 (C=O), 1,850 (C=

50 O), 2,980 (C-H)

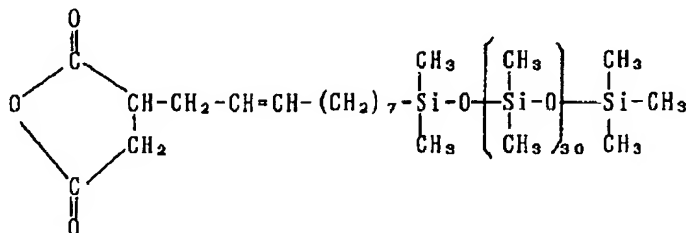
【0023】実施例3

実施例2におけるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを式

【化31】



*



で示されるものであることが確認された。

【0024】〔GPC (ポリスチレン換算分子量)〕

Mn 2,450

Mw 2,650

分散度 Mw/Mn=1.08

〔IR cm⁻¹〕

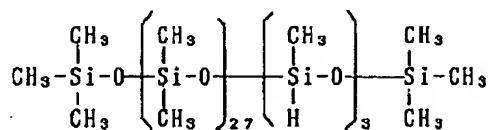
1,100(Si-O)、1,265(Si-C)、1,800(C=O)、1,850(C=O)、2,980(C-H)

【0025】実施例4

攪拌機およびコンデンサーを設けた500mlのフラスコに、実施例1で使用したものと同一の酸無水物基を含有する末端にアルケニル基を有する化合物76.6gを仕込み、これに塩化白金酸2重量%のイソプロピルアルコール溶液0.15gを加えたのち、オイルバスで内温で70℃となるように加熱し、攪拌下これに式

※【化33】

20

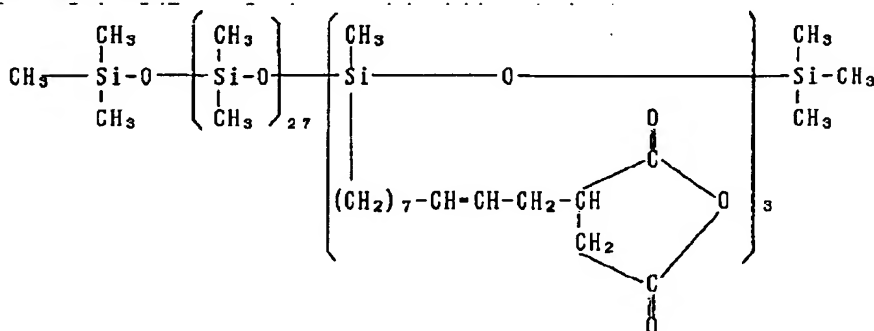


で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン234gを適下し、適下後100℃で2時間攪拌したのち、IRで≡Si-H基の吸収の消失していることを確認した。

【0026】について、得られた反応液を200℃、3mmHgで減圧ストリップしたところ、303g(収率98%)の生成物が得られたので、このもののGPCおよびIRをしらべたところ、つぎの結果が得られたので、このものは式

【化34】

※



で示されるものであることが確認された。

【0027】〔GPC (ポリスチレン換算分子量)〕

Mn 2,400

Mw 2,900

分散度 Mw/Mn=1.08

〔IR cm⁻¹〕

1,100(Si-O)、1,260(Si-C)、1,810(C=O)、1,860(C=O)、2,980(C-H)

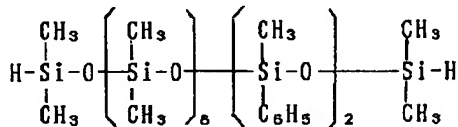
【0028】実施例5

攪拌機およびコンデンサーを設けた500mlのフラスコに、実施例1で使用したものと同一の酸無水物基を含有する末端にアルケニル基を有する化合物104gを仕込み、

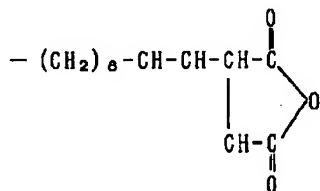
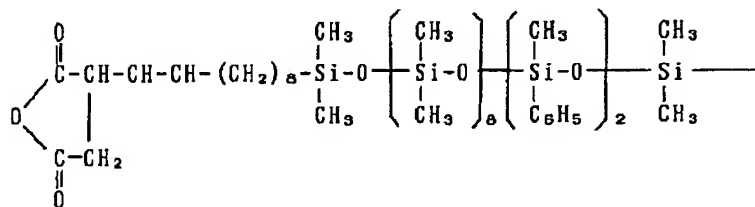
17

これに塩化白金酸2重量%のイソプロピルアルコール溶液0.15gを加えたのち、オイルバスで内温70℃となるように加熱し、攪拌下これに式

【化35】



*



で示されるものであることが確認された。

〔GPC ポリスチレン換算分子量〕

Mn 1,500

Mw 2,100

分散度 Mw/Mn=1.40

〔IR cm^{-1} 〕

1,100(Si-O)、1,270(Si-C)、1,800(C=O)

1,850(C=O)、2,950(C-H)、1,065(Si-Ph)

【0030】

18

*で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン202gを滴下し、滴下後100℃で2時間攪拌したのち、IRで≡Si-H基の吸収の消失していることを確認した。

【0029】ついで得られた反応液を200℃、3mmHgで減圧ストリップしたところ、1.395g(収率95%)の生成物を得られたので、このもののGPCおよびIRをしらべたところ、つぎの結果が得られたので、このものは式

【化36】

【発明の効果】本発明は酸無水物基含有オルガノポリシロキサンおよびその製造方法に関するものであり、これは前記したように組成式(1)で示されるものであり、この製造方法はオルガノハイドロジェンポリシロキサンと分子中に酸無水物基とアルケニル基を含有する化合物とを付加反応させることを特徴とするものであるが、この酸無水物基含有オルガノポリシロキサンは文献未載の新規なもので、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、エキボシ樹脂などの改質剤として有用とされるものである。